PCT INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ :

A61K 7/50, C11D 1/835

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 94/16677

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. August 1994 (04.08.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/00097

- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Januar 1994 (14.01.94)
- (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(30) Prioritätsdaten:

P 43 01 820.3 P 43 05 726.8 23. Januar 1993 (23.01.93)

25. Februar 1993 (25.02.93)

DE DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: und

HENSEN, Hermann (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). TES-MANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE). KAHRE, Jörg [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40789 Monheim (DE). GOEBELS, Dagmar [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 93, D-40591 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(54) Title: DETERGENT MIXTURES WITH IMPROVED BRIGHTENING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: DETERGENSGEMISCHE MIT VERBESSERTEN AVIVAGEEIGENSCHAFTEN

(57) Abstract

Detergent mixtures contain: (a) alkyl oligoglycosides and/or alkenyl oligoglycosides having the formula (I): R1-O-[G]p in which R1 stands for alkyl and/or alkenyl residues with 6 to 22 carbon atoms, G for a sugar residue with 5 to 6 carbon atoms and p for a number from 1 to 10; (b) monomer cationic surfactants; and (c) oily constituents. These mixtures make both dry and wet hair more easy to comb, and are suitable for producing aqueous hair care products.

(57) Zusammenfassung

Detergensgemische, enthaltend (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel R1-O-[G]p, in der R1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, (b) monomere kationische Tenside und (c) Ölkörper, verbessern die Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren und eignen sich zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MIR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
		Ħυ	Ungarn	NZ	Neusceland
BG	Bulgarien	IE.	Irland	PL	Polen
B3	Benin	TT .	Italien	PT	Portugal
BR	Brasilien	JР	Japan	RO	Rumänien
BY	Belarus	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CA	Kanada		Kirgisistan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KP		SI	Slowenien
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan		
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
cz	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dingmark	MID	Republik Moldau	UA	Ukraine
_		MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	ML	Mali	UΖ	Usbekistan
FI	Finnland	-		VN	Vietnam
FR	Frankreich	MIN	Mongolei	***	

Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Detergensgemische enthalten Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside, monomere kationische Tenside und Ölkörper, Haarbehandlungsmittel, die diese Gemische enthalten sowie die Verwendung der Gemische zur Herstellung von Haarbehandlungsmitteln.

Stand der Technik

Alkyloligoglykoside, insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die infolge ihrer ausgezeichneten Detergenseigenschaften und hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit zunehmend an Bedeutung gewinnen. Herstellung und Verwendung dieser Stoffe sind gerade in letzter Zeit in einer Reihe von Übersichtsartikeln dargestellt worden, von denen stellvertretend die Veröffentlichungen von H.Hensen in Skin Care Forum, 1, (Okt.1992), D.Balzer und N.Ripke in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 894 (1992) und B.Brancq in Seifen-Öle-Fette-Wachse 118, 905 (1992) genannt werden sollen.

Auch die gemeinsame Verwendung von Alkyloligoglucosiden und kationischen Polymeren in Haarbehandlungsmitteln ist aus einer Reihe von Druckschriften bekannt.

So wird in der US 4 668 422 (Henkel) eine Rezeptur für ein Schaumbad offenbart, die C_{9/11}- und C_{12/13}-Alkyloligoglucoside, Betaine, Aminoxide, Perlglanzmittel und kationische Copolymere von Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid enthalten. Aus der JP-A 01/144 497 (Shiseido) sind Haarshampoos bekannt, die neben C_{8/20}-Alkyloligoglykosiden, kationische Polymere, quartäre Ammoniumverbindungen und anionische Tenside enthalten. In der DB-A 30 18 600 (L'Oreal) wird in Beispiel 16 ein Haarshampoo vorgeschlagen, das neben C_{8/20}-Alkyloligoglucosiden und Saponinen kationische Stärke enthält. Gegenstand der EP-Al 0 337 354 sind schließlich milde Tensid- mischungen enthaltend Alkyloligoglucoside und kationische Polymere.

Gemische von Alkyloligoglykosiden und kationischen Polymeren sind somit hinlänglich bekannt und als vorteilhafte Bestandteile von besonders milden Haarshampoos und Schaumbädern ausführlich beschrieben. Demgegenüber weisen weder Alkyloligoglucoside, noch monomere kationische Tenside oder deren Mischungen überraschenden Vorteile, insbesondere im Hinblick auf die Haaravivage auf. Alkyloligoglykoside alleine tragen beispielsweise kaum zu einer Verbesserung der Naß- und Trokkenkämmbarkeit von Haaren bei, das Leistungsvermögen monomerer kationischer Tenside reicht an das, kationischer Polymere ebenfalls nicht heran. Der Zusatz von Alkyloligoglykosiden zu monomeren kationischen Tensiden führt eher zu einer Verschlechterung der Haaravivage. Für den Einsatz in

Haarbehandlungsmitteln sind Mischungen von Alkyloligeglykosiden und monomeren kationischen Tensiden somit eher ungeeignet.

Trotz dieser ungünstigen Ausgangslage besteht bei den Herstellern kosmetischer Produkte infolge der hohen ökotoxikologischen Verträglichkeit der Produkte ein dringendes Bedürfnis nach Haarbehandlungsmitteln auf Basis von Alkyloligoglykosiden und kationischen monomeren Tensiden, wobei die Avivageleistung dieser Gemische jedoch zumindest den Produkten des Stands der Technik entsprechen sollte. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, derartige Tensidmischungen unter Umgehung der aufgezeigten Nachteile zu entwickeln.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften, enthaltend

in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) monomere kationische Tenside und

c) Ölkörper.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Ölkörpern die Haaravivage von Mischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und monomeren kationischen Tensiden signifikant verbessert.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Monound Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligome-

risierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 6 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C8-C10 (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C8-C18-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C9/11-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalko- hol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C12/14-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Monomere kationische Tenside

Als monomere kationische Tenside kommen beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen (QAV) der Formel (II) in Betracht,

in der R^2 für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für R^2 oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Bei den QAV handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Eine Methode zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, tertiäre Amine mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat zu quaternieren.

Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete QAV stellen Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid (Dehyquart(R) A, Henkel), Dicetyldimethylammoniumchlorid oder 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyldimethylammoniumchlorid (Dehyquart(R) E, Henkel) dar. Vorzugsweise werden solche QAV eingesetzt, in denen R^2 für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Al-

kylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^3 für R^2 , eine Methyl- oder Hydroxyethylgruppe, R^4 und R^5 für eine Methylgruppe und X für Chlorid oder Methylsulfat steht.

Eine weitere Gruppe im Sinne der Erfindung geeigneter monomerer kationischer Tenside, stellen die Esterquats der Formel (III) dar,

in der R⁶CO für einen aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0
oder 1 Doppelbindung, R⁷ für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycoletherkette mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten,
x, y und z für 0 oder in Summe für Zahlen von 1 bis 5 und Y
für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Esterquats stellen technische Gemische von gegebenenfalls ethoxylierten Mono- und Difettsäure-triethanolaminestern dar, die mit Ethylenoxid, Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Dialkylphosphaten quaterniert sind. Auch bei ihnen handelt es sich um bekannte Stoffe.

Vorzugsweise werden Esterquats eingesetzt, die sich von Palm-, Kokos- oder Talgfettsäuren einer Iodzahl im Bereich 0 bis 40 ableiten und einen Veresterungsgrad von 1, 5 bis 1,9 aufweisen. Der Ethoxylierungsgrad kann 0 oder 1 bis 5, vor-

zugsweise 1 bis 3 betragen. Aus anwendungstechnischen Gründen besonders geeignet sind Esterquats der Formel (III), in der R⁷ für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycolkette mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten und Y für Chlorid oder Methylsulfat steht. Besonders bevorzugt ist ein methylquaternierter Dipalm-, Dikokos- oder Ditalgfettsäuretriethanolaminester (Dehyquart(R) AU36, Pulcra/Barcelona).

Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise fette Öle, Fettsäureester, Guerbetalkohole, Dialkylcyclohexane, Dialkylether, Paraffinkohlenwasserstoffe und Siliconöle in Betracht.

Unter fetten Ölen sind synthetische, vorzugsweise jedoch natürliche Triglyceride zu verstehen, die einen hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren enthalten und eine Iodzahl im Bereich von 100 bis 170 aufweisen. Typische Beispiele sind Raps- und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Korianderöl, Olivenöl, Meadowfoamöl, Avocadoöl, Mandelöl und Nussöl.

Als **Fettsäureeste**r kommen Verbindungen der Formel (**IV**) in Betracht,

 $R^{8}CO-OR^{9}$ (IV)

in der R⁸CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 6 bis

22 Kohlenstoffatomen und R⁹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiel sind Ester von Fettsäuren, ausgewählt aus der Gruppe die von Capronsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprylsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Li-Linolensäure, Elaeostearinsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Gemischen gebildet wird, mit Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe, die von Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Proponal, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen gebildet wird. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Estern der Isononansäure und der C16/18-Fettsäuren mit i-Propylalkohol oder Cetylstearylalkohol!

Unter Guerbetalkohole sind Verbindungen der Formel (V) zu verstehen,

CH₂OH

 $\mathtt{CH_3CH_2(CH_2)_zCH-(CH_2)_{z-2}CH_2CH_3}$

(V)

in der z für Zahlen von 6 bis 12 steht.

Hierbei handelt es sich um primäre, verzweigte Alkohole, die auf bekannte Weise durch basenkatalysierte Dimerisierung von Fettalkoholen hergestellt werden. Typische Beispiele stellen 2-Hexyldecanol, 2-Octyldodecanol und 2-Decyltetradecanol dar.

Bei den Dialkylcyclohexanen handelt es sich um bekannte Stoffe, die durch einschlägige Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Beispiel zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, Dialkylaromaten (ortho-/meta-/para-Xylol) aus der BTX-Fraktion des Erdöls einer katalytischen Hydrierung zu unterwerfen.

Die in Betracht kommenden Dialkylcyclohexane folgen der Formel (VI)

$$R^{10}-[C]-R^{11} \tag{VI}$$

in der R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht. Typische Beispiele sind Dimethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Methylethylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Dinabutylcyclohexan, Dintert.butylcyclohexan, Dinzethylcyclohexan, Dinzethylcyclohexan, Dinzethylcyclohexan, Dinzethylhexylcyclohexan und insbesondere Dinnoctylcylohexan.

Unter Dialkylethern sind Verbindungen der Formel (VII) zu verstehen,

$$R^{12}-0-R^{13}$$
 (VII)

in der \mathbb{R}^{12} und \mathbb{R}^{13} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

Auch hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Verfahren zu ihrer Herstellung, beispielsweise durch Kondensation von Fettalkoholen in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, sind beispielsweise aus Bull.Soc. Chim.France, 333 (1949), DE-Al 40 39 950 (Hoechst) sowie DE-Al 41 03 489 (Henkel) bekannt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind symmetrische Dialkylether bevorzugt, die 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten aufweisen. Ein besonders rasches Spreitvermögen weisen Dialkylether der Formel (VII) auf, in der R¹² und R¹³ für Octyl- und/oder 2-Ethylhexylreste stehen. Die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugten Dialkylether sind somit Di-n-octylether und Di-2-ethylhexylether.

Unter Paraffinkohlenwasserstoffen sind bekannte technische Alkangemische zu verstehen, wie sie üblicherweise als Ölkörper in kosmetischen Produkten eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um dünnflüssige Paraffine, die eine Dichte von 0,81 bis 0,875 aufweisen.

Der Begriff Siliconöl umfaßt schließlich die Gruppe der Polyorganosiloxane, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome ketten- und/oder netzartig verbunden und die restlichen Valenzen durch Alkylgruppen abgesättigt sind. Typische Beispiele für Siliconöle, die als geeignete Ölkörper Verwendung finden können, sind in Parfüm Kosmet. 67, 232 (1986) aufgelistet.

Üblicherweise können die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die monomeren kationischen Tenside im Gewichtsver-

hältnis 1: 3 bis 3: 1, vorzugsweise 1: 2 bis 2: 1 eingesetzt werden. Die gleichen Verhältnisse empfehlen sich auch für den Einsatz von Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden und Ölkörpern.

Wäßrige Haarbehandlungsmittel

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft wäßrige Haarbehandlungsmittel, enthaltend

- 15 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- 40 bis 70 Gew.-% monomere kationische Tenside und
- 15 bis 30 Gew.-% Ölkörper
- jeweils bezogen auf den Feststoffanteil sowie gegebenenenfalls weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Unter Haarbehandlungsmittel sind in diesem Zusammenhang insbesondere Haarspülungen und Haarshampoos sowie "two-in-one" -Kombinationen beider Produkte zu verstehen, die den Haaren Kämmbarkeit und Glanz verleihen sowie die antistatische Aufladung herabsetzen sollen.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den Alkyl- und/oder Polyglykosiden und den kationischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Detergensgemische sowie die Harbehandlungsmittel in untergeordneten Mengen weitere Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine oder Einweißfettsäurekondensate.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen fermer auch Emulgatoren wie etwa alkoxylierte Fettalkohole oder Sorbitanester in Betracht. Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise verstehen. Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolyme-Polyvinylpyrrolidon, risate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentadiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation *Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden S.81-106

PCT/EP94/00097

üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Gesamtmischung ausmachen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische verbessern die Naßund Trockenkämmbarkeit von Haaren, verringern die elektrostatische Aufladung, verleihen Haaren einen angenehmen Weichgriff und einen seidigen Glanz; desweiteren wird ein vorteilhaftes Verdickungsverhalten beobachtet. Die Erfindung
bietet somit erstmals eine Lehre an, nach der man Haarbehandlungsmittel mit zufriedenstellenden Eigenschaften auf Basis
von Alkyloli- goglucosiden und monomeren kationischen Tensiden herstellen kann.

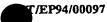
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Detergensgemische zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt der Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

<u>Beispiele</u>

- I. <u>Eingesetzte Stoffe</u>
- X1. C_{12/16}-Kokosalkyloligoglucosid
 Plantaren(R) 1200, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y1. Cetyl-trimethylammoniumchlorid Dehyquart(R) E, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y2. 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyldimethylammoniumchlorid Dehyquart(R) A, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Y3. Dipalmfettsäuretriethanolaminester, methylquaterniert-Methylsulfatsalz Dehyquart(R) AU36, Fa.Pulcra S.A., Barcelona/ES)
- Z1. Paraffinöl
- Z2. 2-Octyldodecanol
- Z3. Palmitinsäure-iso-proplyester
- z4. Dioctylcyclohexan
- z5. Mandelöl
- Z6. Baysilonöl
- Z7. Isononansäure-cetyl/stearylester
- Z8. Di-n-octylether
- Emulgator : Cetylstearylalkohol

 Lanette(R) O, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG
- Konservierungsmittel: Phenonip
 Gemisch Phenoxyethanol/Parabene



II. Rezepturen

Die Rezepturen A bis J sind erfindungsgemäß, die Rezepturen U, V und W dienen dem Vergleich.

Tab.l.: Zusammensetzung der untersuchten Rezepturen Alle Zahlenangaben als Gew.-%

K.	Rezepturen												
	υ	v	W	A	В	С	D	E	F	G	н	I	J
X1	2	_	2	2.	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Yl	_	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	-
Y2	_	-	-	- ·	-	-	_	-	-	-	-	4	-
У3	_	-	-		-	-	_	_	-	-	-	-	4
Z1	_	_	_	2	-	-	-	_	_	-	_	_	-
Z2	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
z3	_	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Z 4	1 -	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	2	2
25	1 1	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
26		-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Z 7		_	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	_
z 8		-	-	-	-		-	-	-	_	2	_	-

Legende: K = Komponente

Alle Rezepturen enthalten ferner 3 Gew.-% Emulgator, 0,3 Gew.-% Konservierungsmittel und ad 100 Gew.-% Wasser.

III. Trocken- und Naßkämmbarkeitsuntersuchungen

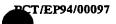
a) Trockenkämmbarkeit

Die Trockenkämmbarkeit wurde unter Zulassung der elektrostatischen Aufladung untersucht. Es wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 20 % eingestellt. Die Konditionierungszeit betrug 12 h bei 30°C. Die Messung erfolgte über den Ladungsabgriff an einem doppelten Faraday-Käfig nach Ausführung von 10 Kämmungen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2,5 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99,9 %. Die Ergebnisse der Kämmarbeiten sind in Tab.2 dargestellt.

b) Naßkämmbarkeit

Die Naßkämmbarkeit wurde an braunem Haar (Alkinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der Formulierungen A bis J bzw. U, V und W getränkt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min wurden die Strähnen 1 min unter fließendem Wasser (1 1/min, 38°C) ausgespült. Die Strähnen wurden erneut vermessen und mit der Nullmessung verglichen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99 %. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab.2 dargestellt.

Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden befindet sich in J.Soc.Cosm.Chem., 24, 782 (1973.



Tab.2: Trocken- und Naßkämmbarkeit

Bsp.	R	Trockenkämmbarkeit [mJ]		Naßkämmbarkeit [mJ]			
		vor.	nach.	Diff.	vor.	nach.	Diff.
1	A	4,5	4,0	0,5	66,0	12,9	53,1
2	В	4,7	4,0	0,7	59,9	11,1	48,8
3	С	4,8	3,7	1,1	57,7	13,5	44,2
4	D	5,1	4,3	0,8	70,1	11,5	58,6
5	E	5,1	4,5	0,6	69,0	10,4	58,6
6	F	4,4	3,5	0,9	65,8	9,1	56,7
7	G	5,5	4,0	1,5	63,4	13,0	50,4
8	н	6,0	4,0	2,0	60,9	10,4	50,5
9	I	5,7	4,9	0,8	70,1	12,2	57,9
10	J	5,3	4,6	0,7	70,1	12,0	58,1
V1	บ	6,0	5,9	0,1	63,4	31,5	31,9
V2	v	5,8	5,3	0,5	59,2	19,2	40,0
v3	W	4,8	4,5	0,3	57,9	18,1	39,8

<u>Legende</u>: R = Rezeptur

vor. = vorher

nach. = nachher

Diff. = Differenz

<u>Patentansprüche</u>

- Detergensgemische mit verbesserten Avivageeigenschaften, enthaltend
 - a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel
 (I),

$$R^{1}-O-[G]_{p} \tag{I}$$

in der R¹ für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

- b) monomere kationische Tenside und
- c) Ölkörper.
- Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkylglucoside der Formel (I) enthalten, in der R¹ für einen Alkylrest mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, G für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 3 steht.
- Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kationische Tenside quartäre Ammoniumverbindungen der Formel (II) enthalten,

in der R^2 für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für R^2 oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sowie X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als kationische Tenside Esterquats der Formel (III) enthalten,

in der R⁶CO für einen aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0 oder 1 poppelbindung, R⁷ für eine Methylgruppe oder eine Polyethylenglycoletherkette mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten, x, y und z für 0 oder in Summe für Zahlen von 1 bis 5 und Y für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

- 5. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die von fetten Ölen, Fettsäureestern, Guerbetalkoholen, Dialkylethern, Dialkylcyclohexanen, Paraffinkohlenwasserstoffen und Siliconölen gebildet wird.
- 6. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkyl- und/oder Alkenyl- oligoglykoside und die monomeren kationischen Tenside im Gewichtsverhältnis 1: 3 bis 3:1 enthalten.
- 7. Detergensgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Alkyl- und/oder Alkenyl- oligoglykoside und die Ölkörper im Gewichtsverhältnis 1: 3 bis 3: 1 enthalten.
- 8. Wäßrige Haarbehandlungsmittel, enthaltend
 - 15 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
 - 40 bis 70 Gew.-% monomere kationische Tenside und
 - 15 bis 30 Gew.-% Ölkörper
 - jeweils bezogen auf den Feststoffanteil sowie gegebenenenfalls Emulgatoren, Konservierungsmittel und weitere übliche Hilfsstoffe.
 - 9. Verwendung von Detergensgemischen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von wäßrigen Haarbehandlungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 0097

A. CLASSI IPC 5	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/50 C11D1/835		
		•	
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by classification	(slodava n	
IPC 5	A61K C11D	,,	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ch documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,O 538 762 (KAO CORPORATION) 1993 see the whole document	28 April	1-3,5-7, 9
x	WO,A,92 07543 (HENKEL KGAA) 14 Ma see the whole document	y 1992	1-3,5,9
X	EP,A,O 094 118 (THE PROCTER & GAM COMPANY) 16 November 1983 see page 17, line 22 - line 28; c		1-3,5
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
· Smerick c	ategories of cited documents :		
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	T later document published after the into or priority date and not in conflict wi cited to understand the principle or the invention	th the application but
filing	r document but published on or after the international cate date the international cate date the control of the cate date the cate date date date date date date date d	'X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the do	t be considered to
which citati		'Y' document of particular relevance; the cannot be considered to involve an ir document is combined with one or m	claimed invention eventive step when the fore other such docu-
'P' docum	means	ments, such combination being obvious in the art. *& document member of the same patents.	ous to a person skilled
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	6 June 1994	17.0	6.94
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Couckuyt, P	

NTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interm

n patent family members

International application No. PCT/EP 0097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP-A-0538762	28-04-93	JP-A- JP-A-	5221833 5112435	31-08-93 07-05-93	
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- CA-A- EP-A- JP-T-	4033928 2094935 0554292 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94	
EP-A-0094118	16-11-83	CA-A- JP-B- JP-A- US-A-	1209005 5000438 59025896 4493773	05-08-86 05-01-93 09-02-84 15-01-85	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Actenzeichen PCT/EP 0097

A. KLASS IPK 5	ifizierung des anmeldungsgegenstandes A61K7/50 C11D1/835		
Nach der In	sternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol A61K C11D		
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, sow	reit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	· 	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,O 538 762 (KAO CORPORATION) 2 1993 siehe das ganze Dokument	28. April	1-3,5-7, 9
x	WO,A,92 07543 (HENKEL KGAA) 14. Ma siehe das ganze Dokument	ai 1992	1-3,5,9
X	EP,A,O 094 118 (THE PROCTER & GAMI COMPANY) 16. November 1983 siehe Seite 17, Zeile 22 - Zeile 2 Ansprüche		1-3,5
·		•	
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu mehmen	X Siehe Anhang Patentíamilie	
* Besonde: 'A' Verö aber 'E' ältere Amr 'L' Verò sche ande soll ausg 'O' Verò eine 'P' Verò 'Yerò	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist so Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen neldedatum veröffentlicht worden ist ffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer reinen zu lessen, oder durch genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) ffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	T Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlic Anmeldung nicht kollidiert, sondern i Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist X Veröffentlichung von besonderer Bed- kann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend bet	ht worden ist und mit der nur zum Verständnis des der s oder der ihr zugrundeliegenden eunung, die beanspruchte Erfindung lichung nicht als neu oder auf achtet werden eutung, die beanspruchte Erfindung gkeit beruhend betrachtet uit einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und n naheliegend ist
	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts
	6. Juni 1994	17	-06.94
Name un	d Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Couckuyt, P	

1

INTERNATIONALER ECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen,

selben Patentfamilie gehören

Internation PCT/EF Aktenzeichen 00097

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		l(er) der familie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0538762	28-04-93	JP-A- JP-A-	5221833 5112435	31-08-93 07-05-93
WO-A-9207543	14-05-92	DE-A- CA-A- EP-A- JP-T-	4033928 2094935 0554292 6501942	30-04-92 26-04-92 11-08-93 03-03-94
EP-A-0094118	16-11-83	CA-A- JP-B- JP-A- US-A-	1209005 5000438 59025896 4493773	05-08-86 05-01-93 09-02-84 15-01-85

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.